

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 988.411

Classification internationale

N° 1.415.763

C 14 c



Adjuvants pour le tannage des peaux. (Invention : Maurice COUEDOU, Pierre GACNE et Jean NEEL.)

Société dite : PROGIL résidant en France (Seine).

Demandé le 17 septembre 1964, à 14^h 41^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 20 septembre 1965.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 44 de 1965.)

(*Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.*)

La présente invention a trait à l'opération de traitement acide des peaux, effectuée dans l'industrie de la tannerie. Elle constitue un perfectionnement à la composition des bains acides de piclage et des bains complémentaires de tannage. Elle a plus particulièrement comme objet l'utilisation de nouveaux constituants acides dans ces bains de piclage et tannage ainsi que les compositions nouvelles ainsi obtenues.

On sait que l'opération de piclage, considérée généralement comme préliminaire au tannage proprement dit des peaux, consiste à faire absorber à la peau une certaine quantité d'acide, tout en évitant son gonflement par addition, au bain de piclage, de sels qui diminuent la pression osmotique tels que par exemple du chlorure ou sulfate de sodium.

L'acide mis en œuvre peut être un acide minéral tel que sulfurique ou chlorhydrique ou un acide organique tel que les acides : formique, acétique, butyrique, oxalique, lactique, etc. Il est habituellement conseillé d'utiliser un acide minéral ou organique fort comme les acides sulfurique ou formique.

Il a maintenant été trouvé que la substitution ou l'addition aux acides conventionnels, dans les bains de piclage, d'acide polyacrylique permet de conférer à la peau, après l'opération de tannage, des propriétés extrêmement avantageuses.

Du fait de la formation de complexes entre les macromolécules de l'acide polyacrylique et les dérivés des métaux habituellement utilisés lors du tannage tels que par exemple Cr, Al, Zr, Fe, etc., les peaux sont rendues plus réceptives aux sels métalliques et la proportion de métal fixé est notablement augmentée; la peau terminée se trouve alors plus souple et plus pleine. De même, pour l'obtention de peaux crispées, où il est fait usage de tanins rendus astringents par addition d'acides, il peut être

avantageusement substitué ou ajouté à ces acides de l'acide polyacrylique. En outre, l'acide polyacrylique favorise souvent la formation d'un grain en relief accusé sur la peau, ce grain présentant toujours une répartition très uniforme. Dans tous les cas, les peaux obtenues après tannage présentent une grande souplesse, et des caractéristiques de plein et de moelleux nettement supérieures à celles constatées sur les peaux préalablement piclées dans les acides classiques.

On peut utiliser comme acide polyacrylique, selon l'invention, tout type de produit obtenu par polymérisation selon les méthodes classiques — par exemple, en solution aqueuse, en présence d'eau oxygénée ou de catalyseur redox — de l'acide acrylique. Les polymères utilisables présentent généralement des viscosités Engler, à 25 °C et en solution aqueuse à 20 %, comprises entre 1 et 50. Des acides polyacryliques possédant des viscosités de 2 à 8, dans les conditions sus-indiquées, conviennent particulièrement bien.

La proportion d'acide polyacrylique mise en œuvre dans les bains de piclage selon l'invention peut varier entre de larges limites, selon l'effet désiré sur la peau. Elle peut être comprise par exemple entre 0,1 et 20 % (comptés en extrait sec du polymère) du poids de peau en triples, mais elle est généralement maintenue entre 0,3 et 2 %. L'acide polyacrylique étant habituellement mis en œuvre sous forme de solution aqueuse de concentration 15 à 30 %, les proportions préférentielles utilisées sont de l'ordre de 0,9 à 12 % de ladite solution par rapport au poids de peau en triples.

Selon une autre caractéristique de l'invention on peut associer à l'acide polyacrylique, dans le bain de piclage, un ou plusieurs des acides couramment utilisés pour l'opération d'acidification des peaux. C'est ainsi par exemple que l'on peut mettre en

65 2191 0 73 711 3 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

BEST AVAILABLE COPY

œuvre des combinaisons d'acide polyacrylique avec des acides minéraux tels que sulfurique ou chorhydrique ou organiques, ces derniers pouvant être monocarboxyliques : formique, acétique, propionique, butyrique, etc.; polycarboxyliques : oxalique, malonique, adipique, succinique, phthaliques, etc.; ou des acides mono- ou polycarboxyliques possédant d'autres fonctions, comme des acides-alcools, acides cétoniques, etc.

Les proportions respectives d'acide polyacrylique et de co-acide de type connu peuvent varier très largement, par exemple 0,1 à 10 parties en poids d'acide minéral ou organique par 1 partie d'acide polymérisé (compté en extrait sec). Il a toutefois été constaté qu'il était souvent avantageux d'utiliser entre 0,5 et 2 parties d'acide minéral ou organique pour 1 partie d'acide polyacrylique.

Dans la mise en œuvre du procédé de traitement acide des peaux à l'aide des produits selon l'invention, il est possible d'utiliser plusieurs variantes selon le type de peau traitée et le but recherché (par exemple souplesse, crispation, gonflement, etc.). Lorsque l'on désire obtenir, par exemple, des peaux crispées, on peut soit effectuer le traitement acide de piclage puis passer dans le bain de tannage classique soit effectuer ces deux opérations simultanément, c'est-à-dire incorporer au bain de tannage l'acide polyacrylique, seul ou en combinaison avec d'autres composés acides, soit enfin faire suivre les deux opérations simultanées précitées d'un retannage au chrome (ou autre métal) ou à l'aide de tannins synthétiques et/ou végétaux.

Bien entendu il est possible d'utiliser, dans le procédé et les compositions selon l'invention, tout type de tanin synthétique — par exemple les produits de condensation phénol-formaldéhyde solubilisés selon les techniques connues — et de tanin végétal.

Le traitement acide selon l'invention peut être effectué sur tous les types de peaux en tripes, après les opérations habituelles de reverdissage, épilage, écharnage et déchaudage. On peut citer par exemple, à titre non limitatif, les peaux de veau, vachette, chèvre, mouton, cuirots, etc.

En outre les techniques précitées selon l'invention sont applicables pour l'obtention de peaux façon velours suivant les méthodes générales appliquées en la matière.

Les exemples suivants, cités à titre non limitatif montrent comment l'invention peut être mise en pratique. Sauf indication contraire, les parties sont exprimées en poids.

Exemple 1. — On prépare, quelques heures avant l'emploi une solution dans l'eau de tanin synthétique en dissolvant dans 63 parties d'eau maintenue à 60 °C, 22 parties de tanin pulvérulent à base de dihydroxydiphényl-sulfone (marque déposée Albatan SF). Après refroidissement jusqu'à température ordinaire on ajoute à la solution 10 parties d'un

mélange renfermant 85 parties d'acide polyacrylique en solution à 20 % (de viscosité Engler 5 à 25 °C) et de 15 parties d'acide formique à 80 %.

On introduit ensuite 100 parties de peaux de veau en tripes essorées dans 20 parties du hain ci-dessus en opérant en foulon, à température d'environ 30-35 °C. Puis on rajoute progressivement les 80 parties résiduelles du même bain et l'on maintient l'ensemble en rotation pendant 3 à 4 heures à température de 30 à 35 °C.

Après ce temps on égoutte les peaux, on les dispose en piles sur chevalets pendant 15 à 20 heures et l'on effectue un retannage au chrome, selon la méthode classique, dans un bain, préparé 24 heures à l'avance, renfermant 2 % d'oxyde de chrome (par rapport au poids de peaux en tripes) et dont le pH est maintenu inférieur à 3,5.

Après les opérations classiques de mûrissement, mise en piles, essorage et dérayage, on obtient des peaux crispées dont le grain extrêmement régulier accuse un relief nettement plus accusé que le relief obtenu par utilisation des bains de piclage habituels.

Exemple 2. — Dans le but de préparer des peaux de vachette aux opérations de tannage classiques on remplace le bain de piclage classique à l'acide sulfurique par la composition suivante (pour 100 parties de peaux en tripes) :

	Parties
Eau.....	70
Sel marin	5
Acide polyacrylique en solution aqueuse à 20 % (viscosité Engler à 25 °C : 4,6)	2
Acide sulfurique à 65,5 °B.....	0,8

Après rotation du foulon pendant 1 heure à 20-25 °C on effectue un tannage au chrome classique dans un bain renfermant 0,5 à 1,5 % en poids d'oxyde de chrome. En fin de tannage on basifie très lentement au bicarbonate de soude de façon à amener le pH du bain aux environs de 3,6 à 3,8.

Après dérayage et neutralisation, les peaux sont ensuite retannées dans un bain renfermant, pour 100 parties de peaux dérayées, 100 parties d'eau et 8 parties de tanin synthétique à base de dihydroxydiphényl-sulfone (marque déposée Albatan A), puis on teint et nourrit les peaux de la manière habituelle.

On obtient, dans ces conditions, des peaux de vachette extrêmement souples et dont le toucher est doux et moelleux.

Exemple 3. — Après le travail en rivière normal, des peaux de mouton dé lainées (ou des cuirots) sont piclées dans un bain de composition suivante (pour 100 parties de poids de peaux sèches) :

	Parties
Eau.....	250
Sel marin	12
Acide polyacrylique en solution aqueuse à 30 %	5
Acide formique à 80 %.....	0,7

Ce piclage est effectué au foulon, à 30 °C, pendant environ une heure puis on ajoute au bain du sulfate de chrome en proportion telle que l'on ait 1 à 2 % du poids total en CrO₂. Après tannage et basification comme il est dit dans les exemples ci-dessus on retanne les peaux dans un bain de composition suivante (pour 100 parties de peaux sèches) :

	Parties
Eau.....	250
Tanin synthétique à base de sulfone (marques déposées ALBATAN M. G. ou ALBATAN A)	50

l'addition de tanin à l'eau étant faite progressivement, à température inférieure à 35 °C.

Après 24 heures à 3 jours de tannage, selon que l'on opère en foulon ou en coudreuse, on obtient des peaux très souples, possédant un toucher très doux.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objets :

1° A titre de produits industriels nouveaux, des compositions de piclage et/ou tannage de peaux renfermant, comme composant acide, de l'acide polyacrylique.

Lesdites compositions peuvent en outre présenter les caractéristiques suivant les points 2° à 5° ci-après :

2° L'acide polyacrylique est un polymère classique de l'acide acrylique présentant, en solution aqueuse à 20 %, une viscosité Engler comprise entre 1 et 50, de préférence 2 à 8;

3° La proportion d'acide polyacrylique ajouté au bain de piclage et/ou tannage est comprise entre 0,1 et 20 %, de préférence 0,1 à 3 % (comptés en extrait sec) du poids de peaux;

4° Le composant acide est constitué par un mélange d'acide polyacrylique selon 2° et 3° et d'au moins un acide minéral ou organique (mono- ou polycarboxylique) choisis parmi les produits déjà connus pour l'opération de piclage;

5° La proportion d'acide minéral ou organique utilisé en association varie avantageusement entre 0,1 à 10 parties (en poids) pour 1 partie d'acide polyacrylique (compté en extrait sec);

6° A titre d'application nouvelle, l'utilisation d'acide polyacrylique seul ou en mélange avec des acides minéraux ou organiques non polymérisés, comme ingrédient des bains de piclage et/ou tannage des peaux;

7° Un procédé de traitement des peaux, dans les opérations de piclage et/ou tannage, caractérisé en ce que l'on met en œuvre, outre les ingrédients acides classiques, un acide acrylique polymérisé.

Société dite : PROGIL

Par procuration :

Armand KORN